Zur Kenntnis

der

Kondensationsprodukte der Zimmtsäure

mit

aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Walter Karsten,
diplomiertem technischen Chemiker,
aus Berlin.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1893.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

Dem Andenken meines Vaters!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0210

Theoretischer Teil.

Dass aromatische Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette imstande sind, mit Benzolhomologen sich zu kondensieren, haben Krämer und Spilker[1]), sowie diese beiden in Gemeinschaft mit Eberhardt[2]) am Styrol nachgewiesen. Sie erhielten nämlich aus styrolhaltigem Rohxylol sowohl, wie aus reinem Styrol und Xylol unter der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}$.

Die Reaktion sollte folgendermaassen verlaufen:

$$\text{I.}\quad C_6H_5 - CH = CH_2 + H_2SO_4$$
$$= C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - SO_4H.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - SO_4H + 2C_6H_4(CH_3)_2$$
$$= C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C_6H_4 - CH_3$$
$$+ C_6H_3(CH_3)_2SO_3H + H_2O.$$

Es würde also ein α-γ-Phenyltolylpropan vorliegen.

Diese Annahme wurde zunächst durch die ebenso wahrscheinliche ersetzt, dass α-β-Phenyltolylpropan entstände:

$$\text{I.}\quad C_6H_5 - \underset{\underset{CH_2}{\|}}{CH} + \underset{H}{SO_4H} = C_6H_5 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - SO_4H$$

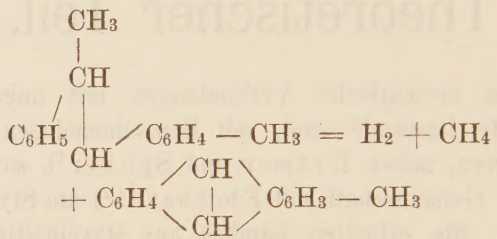
$$\text{II.}\quad C_6H_5 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - SO_4H + 2C_6H_4(CH_3)_2$$
$$= C_6H_5 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_2 - C_6H_4 - CH_3 + C_6H_3(CH_3)_2SO_3H$$
$$+ H_2O.$$

---

[1]) Berichte d. D. chem. Ges. XXIII, 3169.

[2]) Ebd. XXIII, 3269.

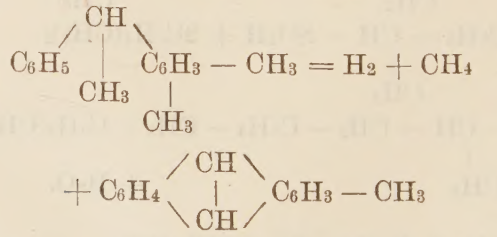
Die Annahme, dass nicht der Benzolwasserstoff, sondern derjenige der Seitenkette an der Kondensation beteiligt ist, wurde deshalb gemacht, weil beim Durchleiten der Dämpfe des Körpers durch ein glühendes Rohr Methylanthracen entsteht, was besonders nach dem zweiten Schema sich gut erklärt:



Unterstützt wurde diese Voraussetzung noch ferner dadurch, dass, während die drei Xylole, Toluol und Pseudocumol die Kondensation eingingen und auch die entsprechenden Anthracene gaben, ein Versuch mit Benzol kein Resultat lieferte.

Doch wurde diese Ansicht schliesslich[1]) zu Gunsten der von Koenigs und Liebermann aufgegeben, dass vielmehr der Benzolwasserstoff an der Reaktion teilnehme. Die Verbindungen wären dann Aethanderivate, z. B. Phenylxylylaethan, $C_6H_5 - CH(CH_3) - C_6H_3(CH_3)_2$.

Die Bildung des Methylanthracens würde sich auch durch diese Formel gut erklären lassen:



[1]) Berichte XXIV, 2787.

Dass das Benzol nicht reagiert, würde als Folge der wegen der Abwesenheit von Seitenketten schwerer beweglichen Wasserstoffatome aufzufassen sein.

Koenigs hatte nämlich gezeigt[1]), dass sich Styrol mit Phenol unter dem Einfluss von konzentrierter Schwefelsäure in Eisessiglösung zu einem Körper kondensiert, der die Eigenschaften eines Oxydiphenylaethans zeigt. Bei dieser Kondensation muss offenbar der Benzolwasserstoff mitwirken. In gleicher Weise kondensieren sich nach Versuchen von Koenigs und Carl[2]) auch andere Phenole mit Styrol.

Die Versuche von Liebermann bezogen sich auf die Kondensation von ungesättigten aromatischen Säuren. Er stellte fest[3]), dass sich die Allozimmtsäure mit Phenol leicht zu einer Oxydiphenylpropionsäure, wahrscheinlich

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ HO - C_6H_4 \end{matrix} > CH - CH_2 - CO_2H,$$

kondensiert, während daneben Phenylhydrocumarin,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH - CH_2 - CO \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad / \\ \qquad C_6H_4 - O \diagup \end{array} ,$$

entsteht. Gegen Resorcin verhält sich die Allozimmtsäure ganz ähnlich, indem sich Phenyloxyhydrocumarin bildet, ebenso gegen andere Phenole. Auch die Zimmtsäure zeigt, wenn auch weniger leicht, dieselbe Reaktion[4]).

Gleichzeitig stellte Liebermann Versuche über die Kondensationsfähigkeit der Allozimmtsäure und Zimmtsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen an. Auch hier zeigte sich eine grosse Reaktionsfähigkeit. So ergaben[5]) Allozimmtsäure und Zimmtsäure mit Benzol eine Diphenylpropionsäure. Die letztere Reaktion trat besonders leicht

---

[1]) Berichte XXIII, 3145.
[2]) Ebd. XXIV, 3889.
[3]) Ebd. XXIV, 2582.
[4]) Ebd. XXIV, 2586, XXV, 957.
[5]) Ebd. XXV, 960, 2124.

bei energischerer Einwirkung der Schwefelsäure ein[1]), wobei gleichzeitig noch zwei interessante Nebenreaktionen auftraten. Es entstand zwar zunächst ββ-Diphenylpropionsäure,

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>CH - CH_2 - CO_2H,$$

deren Konstitution durch Oxydation zu Benzophenon mittels Permanganat in alkalischer Lösung nachgewiesen wurde. Neben dieser entstand aber noch eine zweite, die sich von ihr durch ihre Unlöslichkeit in Äther und den hohen Schmelzpunkt scharf unterscheidet. Liebermann bezeichnet sie als Phenylendiphenyldipropionsäure und schreibt ihr die Konstitution

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH(C_6H_5) - CH_2 - CO_2H\\CH(C_6H_5) - CH_2 - CO_2H\end{matrix}$$

zu.

Sie erklärt sich durch Kondensation der Diphenylpropionsäure mit einem weiteren Molekül Zimmtsäure. Der dritte Körper ist ein indifferentes Produkt, dessen Entstehung so aufzufassen ist, dass sich aus der Diphenylpropionsäure ein Molekül Wasser abspaltet, —

$$\begin{array}{ccccccc} C_6H_5 & - & CH & - & CH_2 & = & H_2O \\ & & | & & | & & \\ & & C_6H_5 & & HOCO & & \\ & & + C_6H_5 & - & CH & - & CH_2 \\ & & & & | & & | \\ & & & & C_6H_4 & - & CO\ —, \end{array}$$

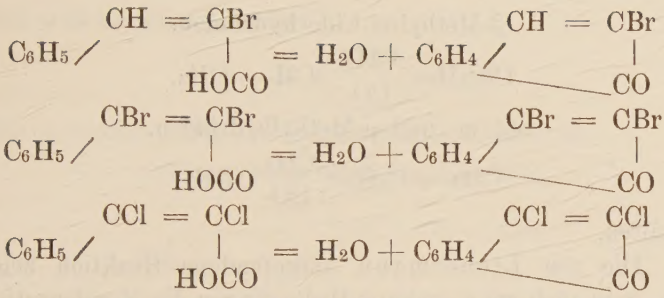
wonach der Körper ein γ-Phenylhydrindon wäre. Dass ein derartiges Keton vorliegt, ergiebt sich aus der Bildung eines Oxims und eines Phenylhydrazons, die aus dem Körper dargestellt wurden.

Die Reaktion ist ganz analog der früher von Roser[2]) beobachteten Bildungsweise von Indenderivaten, wie Mono- und Dibrom- und Dichlorindon aus Mono- und Dibrom- und Dichlorzimmtsäure

---

[1]) Berichte XXV, 2124.

[2]) Liebigs Annalen, 247, 132.



Besonders aber bildet sie eine Ergänzung der Beobachtungen von v. Miller und seinen Schülern, welche derartige Hydrindone aus substituierten Hydrozimmtsäuren mehrfach dargestellt haben. Nach ihren Versuchen[1]) ist die Hydrozimmtsäure selbst nicht fähig, unter dem Einfluss von konzentrierter Schwefelsäure ein Hydrindon zu bilden. Es muss vielmehr, womit auch die Roser'schen Versuche übereinstimmen, entweder in der α-Stellung zum Carboxyl eine Methyl- oder Phenylgruppe oder ein Halogen für Wasserstoff substituiert sein, oder, wenn dies nicht der Fall, in den Benzolkern ein Halogen oder Alkyl eingetreten sein, während eine Amidogruppe die Kondensation hindert. Demgemäss wurde ein β-Phenylhydrindon,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>CH-C_6H_5,$$

β-Methylhydrindon,

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>CH-CH_3,$$

o-, m- und p-Bromhydrindon,

$$BrC_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>CH_2,$$

m- und p-Chlorhydrindon,

$$ClC_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>CH_2,$$

p-Jodhydrindon,

$$JC_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>CH_2,$$

[1]) Berichte XXIII, 1887, XXV, 2095.

β-Methyl-m-Chlorhydrindon,

$$ClC_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>CH-CH_3,$$

o-, m- und p-Methylhydrindon,

$$CH_3-C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>CH_2,$$

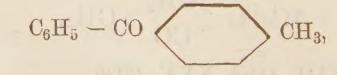
erhalten.

Die von Liebermann aufgefundene Reaktion zeigt nun, dass auch unter anderen Bedingungen die Kondensation eintritt, denn sein Phenylhydrindon ist aus einer β-phenylsubstituierten Hydrozimmtsäure entstanden, die weder im Benzolkern, noch in der α-Stellung der Seitenkette ein Substituens enthält.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Liebermann habe ich nun Versuche angestellt, um festzustellen, ob und in welcher Weise sich Zimmtsäure durch konzentrierte Schwefelsäure auch mit solchen Kohlenwasserstoffen kondensieren lässt, welche Seitenketten enthalten, und welchen Einfluss die Seitenketten auf die gleichzeitige Bildung von Hydrindonen haben.

Zu diesem Zwecke wurden als die am leichtesten zugänglichen Benzolhomologen das Toluol, das m-Xylol und das Cymol der Reaktion unterworfen.

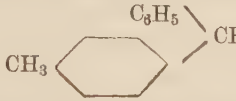
Das Toluol führte zu einer Säure von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_2$. Dieselbe ist das erwartete Kondensationsprodukt, bei dem die Reaktion am β-Kohlenstoffatom der Zimmtsäure und an einem der Kernkohlenstoffatome des Toluols vor sich gegangen ist, und zwar ist letzteres das in p-Stellung zur Methylgruppe befindliche. Es ergab sich dies beides daraus, dass die Oxydation der Säure zu Phenyl-p-tolylketon,



und p-Benzoylbenzoësäure,

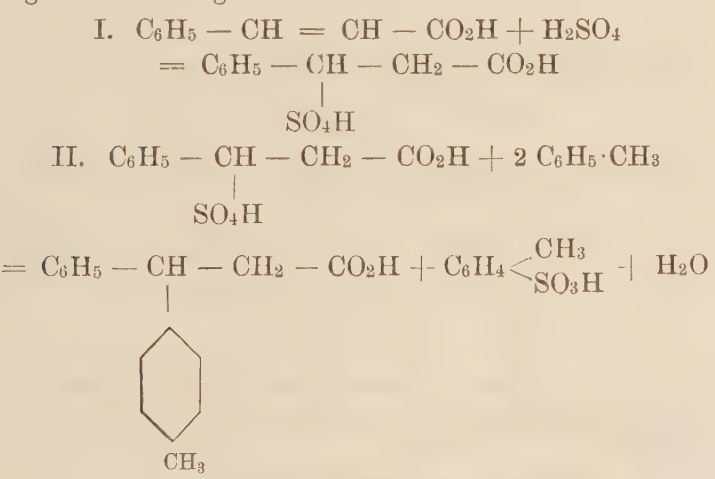
führte, wodurch sich das Kondensationsprodukt als

β-Phenyl-β-p-tolylpropionsäure,



zu erkennen gab, da sonst die o- resp. m-Verbindungen, oder, bei Kondensation am α-Kohlenstoffatom Dibenzylderivate hätten entstehen müssen.

Es wäre daher die Entstehung der Säure, unter Annahme der Krämer'schen Voraussetzung (s. v.), durch folgende Gleichungen zu erklären:

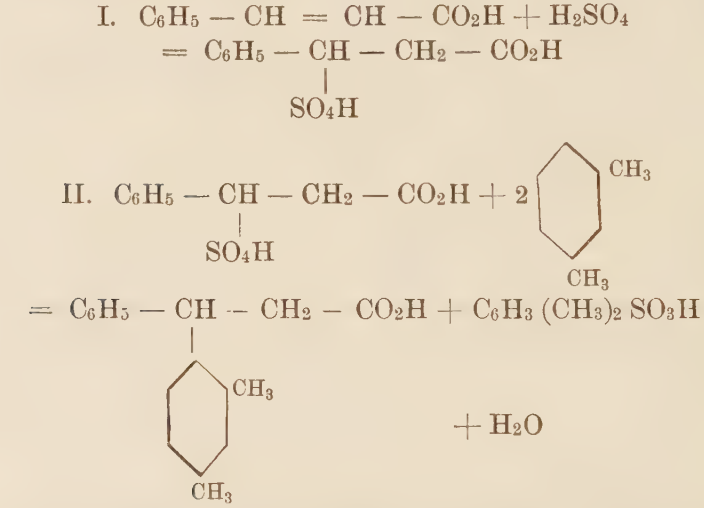


Die Kondensation der Zimmtsäure mit m-Xylol ergab eine Säure der erwarteten Zusammensetzung $C_{17}H_{18}O_2$. Dieselbe war zwar schon von Fühner[1]) darzustellen versucht worden, derselbe hat aber nur ein offenbar sehr unreines Produkt erhalten, da er die Säure als ein Harz beschreibt, das erst nach langem Trocknen kolophoniumhart

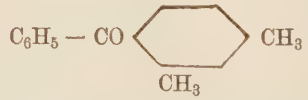
[1]) Berichte XXV, 959,

wurde. Auch seine Analysen zeigen, besonders für den Wasserstoff, zu niedrige Zahlen.

Es war nun anzunehmen, dass die Oxydation der Säure auch hier die Konstitution aufklären könnte. Da die Kondensation beim Toluol in p-Stellung erfolgt und auch sonst diese Stelle bevorzugt erscheint[1]), auch kein Grund vorlag, warum sie hier am α-Kohlenstoffatom der Zimmtsäure vor sich gehen sollte, so war zu erwarten, dass die Reaktion unter Annahme der Krämer'schen Erklärung nach den Gleichungen



verlaufen war. Die Oxydation hätte dann zu dem von Elbs[2]) dargestellten Phenylxylylketon, dem er die Konstitution

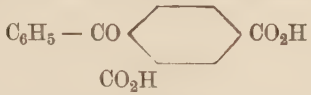


---

[1]) Sowohl bei diesen Kondensationen (Koenigs und Carl, Berichte XXIV, 3891), als bei Derivaten des m-Xylols (Elbs, Journal f. prakt. Chemie (2), 35, 471).

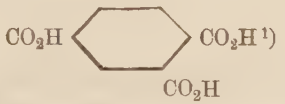
[2]) Journ. f. prakt. Chemie (2), 35, 469.

zuschreibt, und der von Zincke[1]) beschriebenen Benzoylisophtalsäure, für welche er die Konstitution



wahrscheinlich macht, führen müssen.

Wider Erwarten verlief aber die Oxydation in ganz anderer Weise. Es wurde kein Keton erhalten, dagegen zwei Säuren, von denen die eine zweibasisch ist und die Formel $C_{17}H_{16}O_4$ hat. Die andere wurde wegen ihres Schmelzpunktes, 218° unter Zersetzung, zunächst für Trimellithsäure,



angesehen, deren Entstehung ja auch denkbar wäre. Sie ist indessen zwar dibasisch wie diese, aber nach der Formel $C_{17}H_{14}O_6$ zusammengesetzt und durch die Leichtlöslichkeit des Barytsalzes von ihr verschieden.

Unter der wahrscheinlichen Annahme, dass die Kondensation auch hier, wie beim Toluol, in p-Stellung zu einer Methylgruppe geschehen, die Säure also als

β-Phenyl-β-as-xylylpropionsäure,

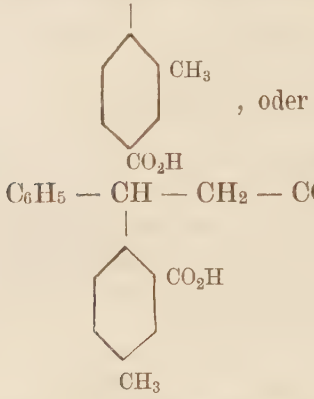
aufzufassen ist, sind die Oxydationsprodukte als

---

[1]) Berichte VIII, 319.

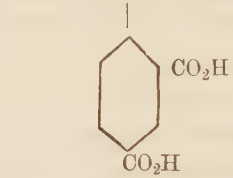
[2]) Baeyer, Liebigs Annalen, Spl. 7, 40. Krinos, Berichte X, 1494.

β-Phenyl-β-as-carboxytolylpropionsäure,



und

β-Phenyl-β-as-dicarboxyphenylpropionsäure,



anzusehen, entstanden durch successive Oxydation der beiden Seitenketten des m-Xylols. Es wäre demnach durch den Eintritt der leicht oxydierbaren Seitenketten die lange von der Zimmtsäure herrührende Kette gegen die Oxydation geschützt. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass man durch Einführung einer grösseren Anzahl solcher Ketten und Oxydation zu noch weiteren derartigen Polycarbonsäuren wird gelangen können.

Dafür, dass die Kondensation in p-Stellung zu einer Seitenkette vor sich geht, spricht auch, dass mehrere Versuche, Cymol,

mit Zimmtsäure zu kondensieren, kein Kondensationsprodukt ergaben, was allerdings auch in der leichten Sulfurierbarkeit dieses Kohlenwasserstoffs seinen Grund haben kann.

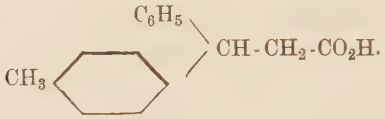
Weder beim Toluol, noch beim Xylol gelang es, ein Hydrindon oder eine zweibasische, durch Kondensation eines Moleküls Kohlenwasserstoff mit zwei Molekülen Zimmtsäure entstandene Säure darzustellen. Es wurde bei stärkerer Einwirkung der Schwefelsäure nicht einmal immer die einfache Kondensationssäure, sondern nur Sulfosäuren erhalten. Das erste erklärt sich durch die gegenüber der Diphenylpropionsäure leichtere Sulfurierbarkeit der Kondensationsprodukte, welche bewirkt, dass durch die stärkere Einwirkung der Schwefelsäure nicht Wasserabspaltung, sondern Bildung von Sulfosäuren eintritt. Letzteres ist durch die besetzte p-Stellung erklärbar, da es doch am wahrscheinlichsten erscheint, dass bei der Bildung der Phenylendiphenyldipropionsäure der Eingriff der beiden Zimmtsäure-Moleküle im Benzol in p-Stellung zu einander erfolgt.

Der Verlauf der Kondensation und das Verhalten der Produkte sind also je nach Vorhandensein, Zahl und Stellung der Seitenketten verschieden, wie folgende Übersicht zeigt:

Zimmtsäure giebt mit	Bei gelinder Einwirkung der Schwefelsäure	Das Produkt giebt bei der Oxydation	Bei stärkerer Einwirkung der Schwefelsäure
Benzol	ββ-Diphenylpropionsäure	Benzophenon	ββ-Diphenylpropionsäure γ-Phenylhydrindon Phenylendiphenyldipropionsäure
Toluol	β-Phenyl-β-p-tolylpropionsäure	Phenyl-p-tolylketon p-Benzoylbenzoësäure	Sulfosäuren
m-Xylol	β-Phenyl-β-asxylylpropionsäure	β-Phenyl-β-ascarboxytolylpropionsäure β-Phenyl-β-asdicarboxyphenylpropionsäure	Sulfosäuren
Cymol	Sulfosäuren		

Experimenteller Teil.

β-Phenyl-β-p-tolylpropionsäure,



5 g Zimmtsäure wurden in 100 g Toluol gelöst und dazu unter Umschütteln 5 g reine Schwefelsäure gegeben, welche beim Einfallen in die Lösung sich gelb färbte und als ölige Schicht unten ansammelte. Darauf wurde 10 Stunden unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich die untere Schicht dunkelbraun färbte. Die von der letzteren abgehobene Lösung des nicht sulfurierten Reaktionsproduktes wurde abdestilliert, bis etwa $^2/_3$ des Toluols übergegangen waren. Der Rest erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Dieser wurde in kalt gesättigter und dann mit etwa dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Sodalösung gelöst und die Lösung zur Entfernung geringer Mengen von Schmieren mit Äther so lange ausgeschüttelt, bis dieser sich nicht mehr färbte, was gewöhnlich schon beim zweiten Male der Fall war. Alsdann wurde das Kondensationsprodukt mit Salzsäure wieder ausgefällt. Nach einigem Stehen wurde es krystallinisch und konnte abgesaugt werden. Der Körper wurde alsdann in Alkohol gelöst, filtriert, und durch vorsichtigen Wasserzusatz die Säure ausgefällt, wobei sie vor der Zimmtsäure ausfiel, die in den Mutterlaugen zurückblieb. Darauf wurde sie mit überschüssigem kohlensauren Kalk und Wasser eine halbe Stunde gekocht und das gelöste Kalksalz nach dem Erkalten abfiltriert. Die Lösung wurde mittels Salzsäure zersetzt und die ausgefallene Säure abgesaugt. Da sie auch jetzt noch, in Sodalösung gelöst, Permanganat unter Auftreten von Benzaldehydgeruch entfärbte, also noch immer

Zimmtsäure enthielt, so wurde nach nochmaligem Fällen mit Wasser aus der alkoholischen Lösung die Reinigung durch das Kalksalz wiederholt und das Produkt noch zweimal aus Alkohol mit Wasser gefällt. Die Säure reduzierte dann in der Kälte alkalisches Permanganat nicht mehr. Die Ausbeute an analysenreiner Säure betrug 0,4- 0,5 g, während etwa 5 g rohe Säure erhalten worden waren. Die Säure ist ein weisses, sehr leichtes Krystallpulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Äthyl- und Methylalkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 145—146°.

Bei 105° getrocknet, ergab sie folgende Analysenresultate:

I. 0,2518 g Substanz gaben
0,7364 g CO_2 und
0,1559 g H_2O.

II. 0,2096 g Substanz gaben
0,6115 g CO_2 und
0,1290 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{16}H_{16}O_2$:
C	79,77%	79,58%	80,00%
H	6,88%	6,84%	6,67%

Es ist noch zu bemerken, dass die Verarbeitung grösserer Mengen Zimmtsäure auf einmal schlechte Resultate ergab. Aus 25 g Zimmtsäure konnten nur 5 g rohe Phenyltolylpropionsäure erhalten werden, die auch aus 5 g Zimmtsäure entstanden.

Das

Silbersalz der β-Phenyl-β-p-tolylpropionsäure,
$C_{16}H_{15}O_2Ag$,

wurde durch Fällen der Lösung des Kalksalzes mit Silbernitrat als weisser, flockiger, wenig lichtempfindlicher Niederschlag erhalten. Dasselbe ergab, abfiltriert, bis zum Verschwinden der Silberreaktion im Waschwasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet, folgendes Analysenresultat:

0,1747 g Substanz gaben
0,0545 g Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_2Ag$:
Ag 31,20%	31,12%

Das

Kalksalz der β-Phenyl-β-p-tolylpropionsäure,

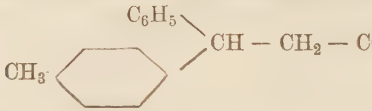
$(C_{16}H_{15}O_2)_2Ca$,

wurde aus seiner, wie oben erhaltenen Lösung durch Eindampfen zur Krystallisation erhalten. Es bildet weisse Krystallblättchen. Bei 100° getrocknet, ergab es folgende Zahlen:

0,3025 g Substanz gaben
0,0845 g $CaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{16}H_{15}O_2)_2Ca$:
Ca. 8,21%	7,72%

β-Phenyl-β-p-tolylpropionsäuremethylester,



1 g Säure wurde in Methylalkohol gelöst und in die Lösung trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Auf Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung schied sich ein Öl aus, das mit Äther aus der Suspension ausgeschüttelt wurde. Beim Verdunsten des letzteren blieb der Ester als ein dickflüssiges, etwas gelblich gefärbtes Öl zurück, das auch in der Kälte und im Vacuum nicht erstarrte. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, ergab der Körper folgende Analysenzahlen:

0,1745 g Substanz gaben
0,5136 g CO_2 und
0,1186 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_2$:
C 80,27%	80,31%
H 7,45%	7,09%

Oxydation der β-Phenyl-β-p-tolylpropionsäure.

Die Säure wurde in einem mit absteigendem Kühler versehenen Kolben in verdünnter Sodalösung gelöst und auf dem Drahtnetz erhitzt, während ein kräftiger Dampfstrom hindurchgeleitet wurde. Durch einen Tropftrichter wurde etwa 2%ige Kaliumpermanganatlösung zugegeben. Die Operation wurde bis zum Stehenbleiben der roten Färbung des Permanganats fortgeführt, was bei Anwendung von 10 g Säure etwa 5 Stunden in Anspruch nahm. Das direkte Erhitzen der Flüssigkeit musste nach einiger Zeit eingestellt werden, da infolge des ausgeschiedenen Mangansuperoxyds heftiges Stossen eintrat. Von den beiden Produkten der Oxydation ging das Phenyl-p-tolylketon mit dem Dampf über, die p-Benzoylbenzoësäure blieb in der Sodalösung gelöst.

Phenyl-p-tolylketon,

Das im Destillat suspendierte Keton wurde demselben mit Äther entzogen und blieb nach Verdunsten desselben als Öl zurück. Dieses wurde mit Ligroïn aufgenommen, aus dem es sich beim Verdunsten strahlig-krystallinisch ausschied.

Es schmolz richtig bei 56—57° [1]).

Auch die Analyse, nach dem Trocknen im Vacuum über flüssigem Paraffin und Schwefelsäure, ergab die Identität:

---

[1]) Kollarits und Merz (Berichte VI, 540) beobachteten den Schmelzpunkt zu 56,5—57°, während Bodewig (Poggendorffs Ann. 158, 234) angiebt, dass das von Behr und van Dorp nach der Methode von Kollarits und Merz aus Benzoësäure und Toluol mittels Phosphorsäureanhydrid erhaltene hexagonale Keton bei 55°, das damit chemisch identische von Zincke sowohl durch Oxydation von Benzyltoluol als auch nach Kollarits und Merz dargestellte monokline bei 59—60° schmilzt.

0,1897 g Substanz gaben
0,5939 g CO_2 und
0,1078 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{12}O$:
C 85,39%	85,71%
H 6,31%	6,12%

p-Benzoylbenzoësäure,

In der Sodalösung wurde das überschüssige Permanganat mit schwefliger Säure oder Natriumbisulfit zerstört, die Lösung vom Mangansuperoxyd abfiltriert, ausgewaschen und mit Salzsäure angesäuert. Es fiel eine in Blättchen krystallisierte Säure aus, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus viel Wasser bei 194° schmolz, ziemlich leicht in heissem, fast garnicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther, weniger in Benzol und Chloroform löslich war und in Blättchen sublimierte. Sie stimmte demnach in ihren Eigenschaften mit der p-Benzoylbenzoësäure überein, was auch durch die Analyse der bei 100—105° getrockneten Substanz bestätigt wurde:

0,2643 g Substanz gaben
0,7170 g CO_2 und
0,1086 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3$:
C 73,99%	74,34%
H 4,57%	4,42%

Auch das durch Fällen der Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat dargestellte Silbersalz bestätigte die Identität der Säure:

0,2413 g Substanz gaben
0,0776 g Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}HgO_3Ag$:
Ag 32,16%	32,43%

Versuche zur Darstellung des Phenylmethylhydrindons,

$$CH_3 - C_6H_3 \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ CO \end{matrix} > CH_2,$$

und der Toluylendiphenyldipropionsäure,

$$CH_3 - C_6H_3 < \begin{matrix} CH(C_6H_5) - CH_2 - CO_2H \\ CH(C_6H_5) - CH_2 - CO_2H. \end{matrix}$$

I. 10 g Zimmtsäure wurden in 24 g Toluol suspendiert und dazu 50 g reine Schwefelsäure gesetzt. Nach etwa dreiviertelstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade war das Toluol verschwunden, und eine Probe zeigte mit Permanganat keine Zimmtsäurereaktion mehr, nachdem sie mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Rückstand vom Verdunsten des Äthers in Sodalösung gelöst war. Darauf wurde das ganze Reaktionsprodukt in Wasser gegossen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt und darauf der Äther verdunstet. Es hinterblieb eine nicht zur Untersuchung ausreichende Menge eines in Sodalösung unlöslichen Öls.

Aus der Sodalösung wurde beim Ansäuern mit Salzsäure, Ausschütteln mit Äther und Verdunsten desselben eine sehr geringe Menge einer Säure erhalten, die nach zweimaligem Ausfällen aus alkoholischer Lösung mittels Wasser bei 147° schmolz, also wohl die oben beschriebene Phenyltolylpropionsäure war.

Weder der indifferente Körper noch die Säure konnten auf diesem Wege in einer Menge erhalten werden, die zur Analyse und weiterer Untersuchung ausgereicht hätte.

II. 5 g Zimmtsäure und 10 g Toluol wurden mit 30 g

reiner Schwefelsäure versetzt, auf dem Wasserbade erwärmt und nach Verschwinden der Zimmtsäurereaktion wie oben behandelt. Das aus der ätherischen Lösung erhaltene indifferente Produkt wurde nochmals mit Soda ausgekocht, in Äther aufgenommen und nach dessen Verdunsten in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt. Es schieden sich einige wenige Kryställchen ab, die nach noch zweimaligem Ausfällen mit Wasser aus Alkohol bei 90—91° schmolzen. Doch konnte auch auf diesem Wege trotz vieler Versuche eine ausreichende Menge nicht erhalten werden.

Um die etwa entstandene Toluylendiphenyldipropionsäure zu fassen, wurde die aus der Sodalösung erhaltene Säure, wie dies Liebermann und Hartmann[1]) für ihre Säure angeben, mit Äther behandelt, doch konnte eine ätherunlösliche Säure nicht aufgefunden werden. Die überhaupt erhaltene Säuremenge war auch hier ganz verschwindend.

III. Da die vorigen Versuche offenbar an der leichten Sulfurierbarkeit des Toluols resp. der Phenyltolylpropionsäure gescheitert waren, so wurde der Versuch in verschiedener Weise modifiziert, um die Einwirkung der Schwefelsäure zu mildern.

1. Es wurde statt 30 g reiner Schwefelsäure die gleiche Gewichtsmenge 90%iger verwendet.

2. Der Versuch wurde mit 30 g reiner Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur angestellt, wobei das Verschwinden der Zimmtsäurereaktion erst nach mehreren Tagen eintrat.

3. Es wurden nur 15 resp. 10 g reine Schwefelsäure angewendet.

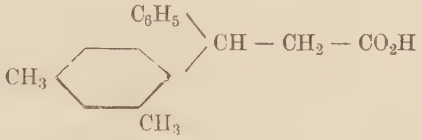
Alle diese Versuche ergaben jedoch weder Säure noch indifferenten Körper.

IV. Schliesslich wurde noch versucht, ob es möglich wäre, in ähnlicher Weise zum Hydrindon zu kommen, wie

[1]) Berichte XXV, 2125.

von Miller und Rhode[1]) von der α-β-Diphenylpropionsäure aus, indem zwar nicht die β-Phenyl-β-p-tolylpropionsäure selbst, aber ihre Komponenten in Schwefelsäure von 140° eingetragen wurden. Der Kolben war, um sofortiges Verdampfen des Toluols zu vermeiden, mit Rückflusskühler versehen. Das Reaktionsprodukt wurde auf Eis gegossen und die Masse ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Sodalösung geschüttelt und darauf der Äther verdunstet. Es hinterblieb eine Spur eines Öls, die nicht zur Untersuchung genügte. Die Sodalösung ergab, mit Salzsäure zersetzt, nur unveränderte Zimmtsäure.

β-Phenyl-β-as-xylylpropionsäure,



5 g Zimmtsäure wurden in 100 g m-Xylol gelöst und 5 g reine Schwefelsäure unter Umschütteln hinzugefügt, wobei sie sich als gelbe Schicht unten ansammelte. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade 10 Stunden erwärmt, die Lösung des Kondensationsproduktes in Xylol von den als braune Schicht abgesetzten Sulfosäuren abgegossen und das überschüssige Xylol mit Dampf abdestilliert. Der Rückstand wurde in verdünnter Sodalösung gelöst und zur Entfernung etwa beigemengter geringer Mengen von Schmieren mit Äther ausgeschüttelt. Die Lösung wurde darauf nach Verjagung des aufgenommenen Äthers zur Entfernung der noch vorhandenen Zimmtsäure mit Kaliumpermanganatlösung in der Kälte bis zur Rotfärbung versetzt. Der Überschuss des Permanganats wurde mit Natriumbisulfit zerstört. Nachdem vom Mangansuperoxyd abfiltriert und ausgewaschen war, wurde die Säure mittels Salzsäure freigemacht. Nach einigem Stehen wurde sie krystallinisch, wurde abgesaugt

---

[1]) Berichte XXV, 2095.

und zweimal aus methylalkoholischer Lösung mit Wasser ausgefällt. Die Ausbeute betrug etwa 2 g reine Säure. Sie bildet ein weisses Krystallpulver, das in Äthyl- und Methylalkohol, Äther, Ligroïn, Chloroform und Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich ist. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 111—112°. Bei 55—60° getrocknet, ergab sie folgende Zahlen:

I. 0,1864 g Substanz gaben
0,5452 g CO_2 und
0,1242 g H_2O.
II. 0,1781 g Substanz gaben
0,5235 g CO_2 und
0,1162 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{17}H_{18}O_2$:
C	79,77%	80,17%	80,31%
H	7,40%	7,25%	7,09%

Silbersalz der β-Phenyl-β-as-xylylpropionsäure, $C_{17}H_{17}O_2$ Ag.

Da sich die Lösung des Ammoniaksalzes beim Kochen zersetzt, wurde das Salz in der Weise dargestellt, dass zu der ammoniakalischen Lösung der Säure Silbernitrat zugesetzt und dann erst das überschüssige Ammoniak weggekocht wurde. Der flockige Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bis kein Silber im Waschwasser mehr nachweisbar war. Das Salz ist nicht empfindlich gegen Licht, wohl aber gegen Wärme und konnte daher nur bei 60° getrocknet werden. Die Analyse ergab Folgendes:

0,2850 g Substanz gaben
0,0850 Ag.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{17}O_2$ Ag:
Ag	29,82%	29,92%

Kalksalz der β-Phenyl-β-as-xylylpropionsäure,
$(C_{17}H_{17}O_2)_2\ Ca$.

Die ammoniakalische Lösung der Säure wurde mit Calciumchloridlösung versetzt und das überschüssige Ammoniak weggekocht. Der weisse, flockige Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das sehr hygroskopische Salz wurde bei 115—120° getrocknet und analysiert:

0,2161 g Substanz gaben
0,0533 g $Ca\ SO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{17}H_{17}O_2)_2\ Ca$:
Ca. 7,25%	7,33%

Oxydation der β-Phenyl-β-as-xylylpropionsäure.

I. **Phenyl-β-as-carboxytolylpropionsäure,**

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix} > \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_3 \end{matrix} > CH - CH_2 - CO_2H.$$

2 g Phenylxylylpropionsäure wurden in verdünnter Sodalösung gelöst und bei den ersten Versuchen in derselben Weise wie die Phenyltolylpropionsäure oxydiert. Als sich herausgestellt hatte, dass kein mit Wasserdampf flüchtiges Produkt entsteht, wurde einfach unter direktem Erhitzen mit der Flamme die Permanganatlösung zugefügt, wobei aber wegen des starken Schäumens einige Vorsicht nötig ist. Sowie die Rotfärbung nicht mehr sofort verschwand, wurde die Operation unterbrochen, um genügende Mengen des ersten Oxydationsproduktes zu erhalten. Die Flüssigkeit wurde mit Natriumbisulfit versetzt, vom Mangansuperoxyd abfiltriert und nach dem Auswaschen mit Salzsäure angesäuert. Die ausgeschiedene Säure wurde abgesaugt, zur Entfernung etwa beigemengter Phenylxylylpropionsäure mit Benzol ausgekocht, abgesaugt, auf Porzellan getrocknet und aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt. Sie bildet ein weisses Krystallpulver, ist in Äthyl- und Methylalkohol leicht löslich, kaum löslich in kaltem Benzol, wenig löslich

in Chloroform und heissem Benzol, unlöslich in Wasser. Sie schmilzt bei 252° und ergab, bei 120° getrocknet, folgende Zahlen:

I. 0,1747 g Substanz gaben
0,4569 g CO_2 und
0,0904 g H_2O.
II. 0,1695 g Substanz gaben
0,4472 g CO_2 und
0,0905 g H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{17}H_{16}O_4$:
C	71,32%	71,95%	71,83%
H	5,75%	5,93%	5,63%

Das

Silbersalz der β-Phenyl-β-as-carboxytolylpropionsäure,
$C_{17}H_{14}O_4Ag_2$,

wurde durch Fällen der Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat, Abfiltrieren und Auswaschen des weissen flockigen Niederschlages erhalten. Es ist ziemlich licht- und wärmeempfindlich und wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab:

0,2344 g Substanz gaben
0,1022 g Ag.

	Gefunden:	Berechnet für: $C_{17}H_{14}O_4Ag_2$
Ag	43,60%	43,37%

Das

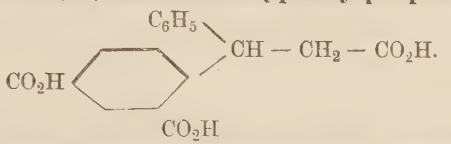
Kalksalz der β-Phenyl-β-as-carboxytolylpropionsäure,
$C_{17}H_{14}O_4Ca$,

wurde durch Kochen der Säure mit überschüssigem Calciumcarbonat und Wasser erhalten. Die vom Überschuss abfiltrierte Lösung wurde zur Krystallisation eingedampft. Das weisse, krystallinische Salz wurde bei 115—120° getrocknet und analysiert:

0,2900 g Substanz gaben
0,1194 g $CaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{14}O_4Ca$:
Ca. 12,10%	12,42%

II. **β-Phenyl-β-as-dicarboxyphenylpropionsäure,**



2 g Phenylcarboxytolylpropionsäure wurden in verdünnter Sodalösung gelöst und mit überschüssiger Permanganatlösung gekocht, bis eine Probe, nach Zerstörung des Permanganats und Abfiltrieren des Mangansuperoxyds, sich mit Salzsäure nicht mehr trübte. Darauf wurde die ganze Lösung mit Natriumbisulfit entfärbt, vom Mangansuperoxyd abfiltriert und nach dem Auswaschen mit Salzsäure angesäuert. Die klare Flüssigkeit wurde ausgeäthert und der Äther verdampft, wobei ein fester Körper zurückblieb, der nach dem Umkrystallisieren aus wenig heissem Wasser bei 218° unter Zersetzung schmolz. Er bildet beim langsamen Abkühlen seiner Lösung weisse Krystallblättchen, während er bei schneller Abkühlung leicht als Öl ausfällt, das nur langsam erstarrt. Er ist in Alkohol, Äther und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser weniger löslich. Die Analyse des bei 120° getrockneten Körpers ergab folgende Resultate:

I. 0,1694 g Substanz gaben
0,3984 g CO_2 und
0,0727 g H_2O.

II. 0,1650 g Substanz gaben
0,3912 g CO_2 und
0,0771 g H_2O.

III. 0,1813 g Substanz gaben
0,4273 g CO_2 und
0,0750 g H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{17}H_{14}O_6$:
C	64,15%	64,66%	64,28%	64,97%
H	4,77%	5,19%	4,60%	4,46%

Dieselbe Säure konnte natürlich auch erhalten werden, wenn man die Phenylxylylpropionsäure in verdünnter Sodalösung so lange mit Permanganat erhitzte, bis keine wasserunlösliche Säure mehr nachweisbar war, und dann wie oben verfuhr. Doch zeigte sich dies Verfahren weniger vorteilhaft, da wegen geringer Mengen schmieriger Nebenprodukte die Säure sehr oft umkrystallisiert werden musste, ehe sie den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Eine weitere Oxydation der Säure wurde sowohl mit Permanganat als mit Chromsäure in Eisessiglösung in der Kälte und in der Siedhitze versucht, doch führte sie nicht zum Ziel. Von Salzen der Säure wurden das Kalk- und Barytsalz dargestellt, da das Silbersalz in Wasser löslich ist.

Das

Kalksalz der β-Phenyl-β-as-dicarboxyphenylpropionsäure,

$(C_{17}H_{11}O_6)_2\ Ca_3$,

ist ein weisses Krystallpulver, das in derselben Weise wie das der Phenylcarboxytolylpropionsäure erhalten wurde. Bei 120° getrocknet, lieferte es folgende Analysenzahlen:

I. 0,2272 g Substanz gaben
0,1195 g $CaSO_4$.
II. 0,0445 g Substanz gaben
0,0101 g CaO.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$(C_{17}H_{11}O_6)_2Ca_3$:
Ca.	15,47%	16,21%	16,17%

Das

Barytsalz der β-Phenyl-β-as-dicarboxyphenylpropionsäure,

$(C_{17}H_{11}O_6)_2\ Ba_3$,

wurde in durchaus analoger Weise dargestellt. Es bildet

ebenfalls ein weisses Krystallpulver. Es wurde bei 120° getrocknet und analysiert:

0,0650 g Substanz gaben
0,0440 g $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{17}H_{11}O_6)_2Ba_3$:
Ba 39,80%	39,79%

Versuche zur Darstellung des Phenyldimethylhydrindons,

$$(CH_3)_2 - C_6H_2 < \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ CO \end{matrix} > CH_2,$$

und der Xylylendiphenyldipropionsäure,

$$(CH_3)_2C_6H_2 < \begin{matrix} CH(C_6H_5) - CH_2 - CO_2H \\ CH(C_6H_5) - CH_2 - CO_2H \end{matrix}.$$

Je 5 g Zimmtsäure, 10 g m-Xylol und 25 g reine Schwefelsäure wurden vermischt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich in einer Probe keine Zimmtsäure mehr nachweisen liess und das Xylol verschwunden war. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, wobei eine sehr geringe Trübung eintrat, und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mehrmals mit Sodalösung ausgeschüttelt, und der Äther verdunstet. Es hinterblieb eine ganz geringe Menge eines Öls, das in einem Falle beim Reiben fest wurde und, aus Ligroïn umkrystallisiert, einige wenige in Soda unlösliche Nädelchen vom Schmelzpunkt 80—81° lieferte, die aber zur Analyse und näheren Untersuchung nicht ausreichten und auch nicht imstande waren, das sonst erhaltene Öl, das ebenfalls eine kaum nennenswerte Menge bildete, zum Erstarren zu bringen. Aus der Sodalösung konnte eine Säure nicht isoliert werden, da sie sich, mit Salzsäure versetzt, kaum trübte und auch beim Ausäthern kein Produkt ergab. Es sind demnach auch hier ausschliesslich Sulfosäuren entstanden.

Versuche zur Kondensation von Zimmtsäure mit Cymol.

Je 2,5 g Zimmtsäure wurden in 50 g Cymol gelöst und 2,5 g reine Schwefelsäure dazu gegeben. Nach verschieden andauerndem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das Cymol, nachdem die Lösung von den Sulfosäuren abgegossen war, mit Dampf abdestilliert, der Rückstand in verdünnter Sodalösung gelöst und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Salzsäure frei gemachte sehr geringe Menge Säure liess sich in allen Fällen mit Permanganat in alkalischer Lösung in der Kälte zu Benzaldehyd oxydieren, war also unveränderte Zimmtsäure.

Vorstehende Arbeit wurde während des Sommersemesters 1892 und des Wintersemesters 1892/93 im organischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt.

Ich darf wohl auch an dieser Stelle dem Leiter desselben, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Liebermann, für das mir stets bewiesene Wohlwollen und die Liebenswürdigkeit, mit der er mich bei der Ausführung dieser Arbeit mit seinem Rat unterstützte, meinen besten Dank aussprechen.

Lebenslauf.

Geboren bin ich, Georg Gustav Friedrich Walter Karsten, zu Berlin am 17. November 1869. Meine Eltern waren der jetzt verstorbene Rechtsanwalt und Notar Justizrat Lorenz Karsten und Marianne Karsten, geb. Gropius. Ich bin evangelischer Konfession.

Meine Schulbildung erhielt ich auf dem Königlichen Französischen Gymnasium zu Berlin, das ich am 21. Februar 1888 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Am 4. April desselben Jahres wurde ich als Studierender der Abteilung für Chemie und Hüttenkunde der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin eingeschrieben und lag dort 10 Semester hindurch dem Studium der Chemie ob. Am 26. Oktober 1890 bestand ich die Vorprüfung, am 11. März 1892 die Diplomhauptprüfung als technischer Chemiker.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorträge und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Consentius, Dziobek, Fock, Hamburger, K. Hartmann, Hertzer, Herzfeld, Hirschwald, Hörmann, Jurisch, v. Knorre, H. Koch, Kundt, Liebermann, Neesen, Paalzow, Pinner, Reuleaux, Rüdorff, Runze, Schmoller, Tanger, Volkens, R. Weber, Weeren, O. N. Witt, Zeller.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen diesen Herren, meinen hochverehrten Lehrern, besonders aber Herrn Professor Dr. Liebermann, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.